

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 31, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1998-052396

DERWENT-WEEK: 200274

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Exhaust gas purification apparatus for internal combustion engine - comprises exhaust gas duct and catalyst disposed in duct which chemically absorbs and reduces nitrogen oxide(s) under lean burn conditions

INVENTOR: AZUHATA, S; DOI, R ; HANAOKA, H ; IIZUKA, H ; KURODA, O ; OGAWA, T ; YAMASHITA, H ; HIRATSUKA, T ; KITAHARA, Y ; MANAKA, T ; OKUDE, K ; SHINOTSUKA, N

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

HITACHI LTD

HITA

HONDA MOTOR CO LTD

HOND

PRIORITY-DATA: 1997JP-0013655 (January 28, 1997), 1996JP-0146981 (June 10, 1996), 1996JP-0153718 (June 14, 1996), 1996JP-0209587 (August 8, 1996), 1999JP-0144231 (January 28, 1997), 1999JP-0144233 (January 28, 1997), 1999JP-0144232 (January 28, 1997), 1999JP-0297622 (January 28, 1997), 2000JP-0027321 (January 28, 1997), 2000JP-0027322 (January 28, 1997), 2000JP-0027323 (January 28, 1997), 2000AU-0061323 (September 27, 2000), 2001AU-0079402 (October 15, 2001)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
US 20020159926 A1	October 31, 2002		000	B01D053/56
WO 9747864 A1	December 18, 1997	E	094	F01N003/20
JP 09327617 A	December 22, 1997		006	B01D053/86
JP 10000357 A	January 6, 1998		010	B01J023/58
JP 10043550 A	February 17, 1998		009	B01D053/94
AU 9730485 A	January 7, 1998		000	F01N003/20
JP 10212933 A	August 11, 1998		023	F01N003/10
EP 904482 A1	March 31, 1999	E	000	F01N003/20
JP 11350947 A	December 21, 1999		018	F01N003/24
JP 11351021 A	December 21, 1999		017	F02D041/04
JP 2000027632 A	January 25, 2000		017	F01N003/24
JP 2000093794 A	April 4, 2000		018	B01J023/58
JP 2000186528 A	July 4, 2000		017	F01N003/08
AU 721398 B	July 6, 2000		000	F01N003/20
JP 2000192814 A	July 11, 2000		017	F01N003/24
JP 2000204928 A	July 25, 2000		017	F01N003/08
EP 1039104 A2	September 27, 2000	E	000	F01N003/08
JP 3107294 B2	November 6, 2000		020	F01N003/24
JP 3107303 B2	November 6, 2000		018	F01N003/24
EP 904482 B1	January 3, 2001	E	000	F01N003/20
US 6161378 A	December 19, 2000		000	F01N003/00
KR 2000016541 A	March 25, 2000		000	F01N003/20
AU 200061323 A	November 30, 2000		000	F01N003/20
DE 69703840 E	February 8, 2001		000	F01N003/20
AU 200179402 A	November 29, 2001		000	F01N003/20
AU 742434 B	January 3, 2002		000	F01N003/20
KR 290272 B	May 15, 2001		000	F01N003/20
US 6397582 B1	June 4, 2002		000	F01N003/00

DESIGNATED-STATES: AU CA CN KR LK MN NZ US VN AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC  
NL PT SE DE FR GB IT AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE DE FR GB IT

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
US20020159926A1	June 9, 1997	1997WO-JP01955	Cont of
US20020159926A1	December 10, 1998	1998US-0202243	Cont of
US20020159926A1	July 20, 2000	2000US-0620650	Cont of
US20020159926A1	April 10, 2002	2002US-0119075	
US20020159926A1		US 6161378	Cont of
US20020159926A1		US 6397582	Cont of
WO 9747864A1	June 9, 1997	1997WO-JP01955	
JP 09327617A	June 10, 1996	1996JP-0146981	
JP 10000357A	June 14, 1996	1996JP-0153718	
JP 10043550A	August 8, 1996	1996JP-0209587	
AU 9730485A	June 9, 1997	1997AU-0030485	
AU 9730485A		WO 9747864	Based on
JP 10212933A	January 28, 1997	1997JP-0013655	
EP 904482A1	June 9, 1997	1997EP-0925297	
EP 904482A1	June 9, 1997	1997WO-JP01955	
EP 904482A1		WO 9747864	Based on
JP 11350947A	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex
JP 11350947A	January 28, 1997	1999JP-0144231	
JP 11351021A	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex

JP 11351021A	January 28, 1997	1999JP-0144233	
JP2000027632A	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex
JP2000027632A	January 28, 1997	1999JP-0144232	
JP2000093794A	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex
JP2000093794A	January 28, 1997	1999JP-0297622	
JP2000186528A	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex
JP2000186528A	January 28, 1997	2000JP-0027321	
AU 721398B	June 9, 1997	1997AU-0030485	
AU 721398B		AU 9730485	Previous Publ.
AU 721398B		WO 9747864	Based on
JP2000192814A	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex
JP2000192814A	January 28, 1997	2000JP-0027322	
JP2000204928A	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex
JP2000204928A	January 28, 1997	2000JP-0027323	
EP 1039104A2	June 9, 1997	1997EP-0925297	Div ex
EP 1039104A2	June 9, 1997	2000EP-0109189	
EP 1039104A2		EP 904482	Div ex
JP 3107294B2	January 28, 1997	1997JP-0013655	
JP 3107294B2		JP 10212933	Previous Publ.
JP 3107303B2	January 28, 1997	1997JP-0013655	Div ex
JP 3107303B2	January 28, 1997	1999JP-0144232	
JP 3107303B2		JP2000027632	Previous Publ.
EP 904482B1	June 9, 1997	1997EP-0925297	
EP 904482B1	June 9, 1997	1997WO-JP01955	
EP 904482B1	June 9, 1997	2000EP-0109189	Related to
EP 904482B1		EP 1039104	Related to
EP 904482B1		WO 9747864	Based on
US 6161378A	June 9, 1997	1997WO-JP01955	
US 6161378A	December 10, 1998	1998US-0202243	
US 6161378A		WO 9747864	Based on
KR2000016541A	June 9, 1997	1997WO-JP01955	
KR2000016541A	December 10, 1998	1998KR-0710129	
KR2000016541A		WO 9747864	Based on
AU 200061323A	September 27, 2000	2000AU-0061323	
AU 200061323A		AU 721398	Div ex
DE 69703840E	June 9, 1997	1997DE-0603840	
DE 69703840E	June 9, 1997	1997EP-0925297	
DE 69703840E	June 9, 1997	1997WO-JP01955	
DE 69703840E		EP 904482	Based on
DE 69703840E		WO 9747864	Based on
AU 200179402A	September 27, 2000	2000AU-0061323	Div ex
AU 200179402A	October 15, 2001	2001AU-0079402	
AU 200179402A		AU 742434	Div ex
AU 742434B	September 27, 2000	2000AU-0061323	
AU 742434B		AU 200061323	Previous Publ.
AU 742434B		AU 721398	Div ex
KR 290272B	June 9, 1997	1997WO-JP01955	
KR 290272B	December 10, 1998	1998KR-0710129	
KR 290272B		KR2000016541	Previous Publ.
KR 290272B		WO 9747864	Based on
US 6397582B1	June 9, 1997	1997WO-JP01955	Cont of
US 6397582B1	December 10, 1998	1998US-0202243	Cont of
US 6397582B1	July 20, 2000	2000US-0620650	

US 6397582B1

US 6161378

Cont of

, JP 2000204928 A , EP 1039104 A2 INT-CL (IPC): B01D 53/56; B01D 53/86; B01D 53/94; B01J 21/16; B01J 23/02; B01J 23/16; B01J 23/40; B01J 23/46; B01J 23/58 ; B01J 23/63; B01J 23/66; F01N 3/00; F01N 3/08; F01N 3/10; F01N 3/20; F01N 3/24; F01N 3/28; F02D 41/04

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 904482B  
BASIC-ABSTRACT:

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

ABSTRACTED-PUB-NO:

US 6161378A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust

gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

US 6397582B

Exhaust gas purification apparatus for use in an internal combustion engine comprises: (a) an exhaust gas duct connected to the engine through which the exhaust gas containing nitrogen oxides passes and (b) a catalyst disposed in the duct that contacts with the exhaust gas. The catalyst chemically absorbs nitrogen oxides under the condition that a stoichiometric amount of a gaseous oxidizing agent present in the exhaust gas is larger than that of a gaseous reducing agent for reducing nitrogen oxides. Nitrogen oxide, while being absorbed, is thus catalytically reduced in the presence of the reducing agent so that the stoichiometric amount of the oxidizing agent is not more than that of the reducing agent. A catalyst for purifying exhaust gas from internal combustion engine comprises: (a) a base member, (b) a heat resistant carrier body supported on the base member and (c) catalyst components supported on the carrier body. The body has small hollows extending in the direction of gas flow of the exhaust gas and the catalyst components are at least alkali metal(s), at least alkaline earth metal(s) other than barium, at least noble metal(s) and/or at least rare earth metal(s).

USE - For use in purification of exhaust gas from internal combustion engine.

ADVANTAGE - Nitrogen oxides in the lean burn exhaust gas from the engine can be effectively absorbed and reduced.

WO 9747864A

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/25

TITLE-TERMS: EXHAUST GAS PURIFICATION APPARATUS INTERNAL COMBUST ENGINE COMPRISE  
EXHAUST GAS DUCT CATALYST DISPOSABLE DUCT CHEMICAL ABSORB REDUCE NITROGEN OXIDE LEAN  
BURN CONDITION

DERWENT-CLASS: E36 H06 J01 J04 Q51 Q52

CPI-CODES: E11-Q02; E31-H01; H06-C03; J01-E02D; J04-E04; N01; N02-E; N02-F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A100 A111 A119 A200 A212 A220 A238 A400 A422 A500  
A539 A545 A546 A600 A657 A678 A700 A758 B114 C810  
M411 M730 M903 Q421

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

C107 C108 C307 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804  
C807 M411 M424 M740 M750 M903 M904 M910 N163 Q431  
Q436 Q439

Specific Compounds

01784X

Registry Numbers

1784U

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

H4 H401 H481 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M272 M281 M320 M416 M424 M740 M781 M903 M904

N163 Q431 Q436 Q439 Q508 Q509 R013  
Specific Compounds  
90128R

## Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code  
C500 C730 C800 C801 C802 C804 C806 C807 M411 M424  
M740 M781 M903 M904 M910 N163 Q431 Q436 Q439 Q508  
Q509 R013  
Specific Compounds  
01713R  
Registry Numbers  
1713U

## Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code  
C101 C550 C810 M411 M424 M740 M781 M903 M904 M910  
N163 Q431 Q436 Q439 Q508 Q509 R013  
Specific Compounds  
01532R  
Registry Numbers  
1532U

## Chemical Indexing M3 \*06\*

Fragmentation Code  
M210 M211 M320 M416 M424 M610 M620 M740 M781 M903  
M904 M910 N163 Q431 Q436 Q439 Q508 Q509 R013  
Specific Compounds  
00323R  
Registry Numbers  
0323U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0323U; 1532U ; 1713U ; 1784U

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-018089

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-041467

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-327617

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94			B 0 1 J 23/02	A
B 0 1 J 23/02			23/16	Z A B A
23/16	Z A B		23/58	A
23/58			23/66	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-146981

(22)出願日 平成8年(1996)6月10日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 花岡 博史

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 黒田 修

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 土井 良太

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関排ガスの浄化触媒及び浄化方法

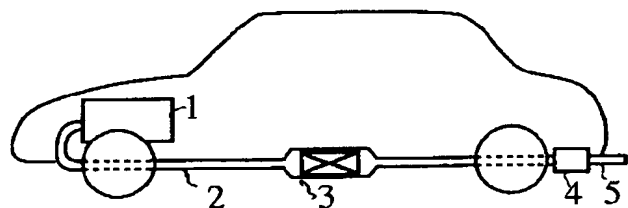
(57)【要約】

【課題】硫黄化合物を含んだ内燃機関排ガスを浄化するため、排ガス浄化触媒の耐SO<sub>x</sub>性を向上させる。

【解決手段】多孔質担体に活性成分としてアルカリ土類金属及びチタンを担持した触媒を用いる。

【効果】硫黄化合物を含む排ガスを流通させた後も、高いNO<sub>x</sub>浄化率を有する。

図 3



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】硫黄化合物の共存する内燃機関排ガス中の窒素酸化物を浄化する触媒において、多孔質担体に活性成分としてアルカリ土類金属及びチタンを担持したことを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項2】硫黄化合物の共存する内燃機関排ガス中の窒素酸化物を浄化する触媒において、多孔質担体に活性成分としてアルカリ土類金属及びチタンを担持し、さらに貴金属を担持したことを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項3】硫黄化合物の共存する内燃機関排ガス中の窒素酸化物を浄化する触媒において、多孔質担体に活性成分として希土類金属、アルカリ土類金属及びチタンを担持し、さらに貴金属を担持することを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項4】請求項1～3のいずれかにおいて、アルカリ土類金属の担持量が多孔質担体に対して3～40重量％、チタンの担持量が多孔質担体に対して0.1～30重量％の範囲であることを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項5】請求項2～4のいずれかにおいて、貴金属は白金及びロジウムであり、その担持量は多孔質担体に対して、白金が0.2～4重量％、ロジウムが0.05～1重量％の範囲であることを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項6】請求項1～5のいずれかにおいて、担持されたチタンの構造が非晶質であることを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の内燃機関排ガスの浄化触媒を用いて、酸素を2容量％以上含む内燃機関排ガスを浄化することを特徴とする内燃機関排ガスの浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物（以下 $\text{NO}_x$ ）を浄化する触媒であって、硫黄酸化物（以下 $\text{SO}_x$ ）に対する耐久性に優れた触媒材料及びこれを用いた排ガス浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる、一酸化炭素（以下 $\text{CO}$ ）、炭化水素（以下 $\text{HC}$ ）、 $\text{NO}_x$ 等は大気汚染物質として人体に悪影響を及ぼす他、植物の発育を妨げる等の問題をもたらす。そこで従来より、これら有害物質の排出量低減のため、数多くの研究が行われ、内燃機関における燃焼条件等の改善による有害物質発生量の低減、排出された有害物質を触媒で浄化する方法等の開発が進められてきた。現在、自動車排ガスの場合、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 等の貴金属を主成分とした三元触媒により、 $\text{HC}$ 及び $\text{CO}$ を酸化

すると同時に、 $\text{NO}_x$ を還元して無害化する方法が主流となっている。

【0003】一般に三元触媒は、酸素濃度の低い理論空燃比（ $A$ （空気の重量）／ $F$ （燃料の重量）＝14.7）近傍でしか、有害物質の浄化に有効に作用しない。このため、通常の自動車エンジンの場合、空燃比をこの理論空燃比近傍に制御して、有害物質の大気中への排出を抑制してきた。

【0004】しかし、理論空燃比よりも希薄な空燃比で運転すると、燃費が向上できることから、近年希薄空燃比で運転するリーンバーン車の開発が進められている。このリーンバーン車では、排ガス中に酸素を高濃度（3～10容量％）で含むため、従来の三元触媒では、 $\text{HC}$ や $\text{CO}$ は酸化して無害化できるものの、 $\text{NO}_x$ を還元する能力に乏しく、無害化できない。そこで、リーンバーン対応の $\text{NO}_x$ 浄化技術として、酸素共存下でも $\text{NO}_x$ を還元浄化できる触媒（以下リーン $\text{NO}_x$ 触媒）について研究が進められている。一例としては、特開平1-130735号や特開平1-266854号に、銅等の遷移金属を担持したゼオライト触媒が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】リーン $\text{NO}_x$ 触媒の開発の課題としては、活性向上、耐熱性向上、耐被毒性向上などがある。中でも、ガソリン中に含まれる硫黄分による触媒の被毒は大きな問題であり、耐 $\text{SO}_x$ 性の向上が重要な課題となっている。

【0006】一般的に触媒は、 $\text{SO}_2$ よりも $\text{SO}_3$ に対して被毒されやすい。リーンバーン排ガスでは、高濃度の酸素が共存するため、 $\text{SO}_2$ は容易に $\text{SO}_3$ に酸化され、従来の理論空燃比で運転されるエンジン排ガスに比べて、触媒を被毒しやすい。従ってリーン $\text{NO}_x$ 触媒においては、耐 $\text{SO}_x$ 性の向上が必要不可欠となる。

【0007】これまでに特開平7-51544号で分解しやすい複合硫酸塩をつくる方法、特開平7-171349号では $\text{SO}_2$ の酸化を抑制する方法等が提案されている。本発明は、これらの範疇に属し、優れた耐 $\text{SO}_x$ 性を有する内燃機関排ガス中の $\text{NO}_x$ 浄化触媒及びこれを用いた排ガス浄化方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、排ガス浄化触媒の耐 $\text{SO}_x$ 性を向上させる方法について鋭意検討した結果、アルカリ土類金属とともにチタンを担持することにより、 $\text{S}$ 被毒が抑制されると同時に、300℃以上の還元雰囲気にならずと $\text{NO}_x$ 浄化性能が回復することを見出した。

【0009】本発明の特徴は、多孔質担体に活性成分としてアルカリ土類金属及びチタンを担持することにより耐 $\text{SO}_x$ 性を高めた排ガス浄化触媒にある。

【0010】なお、アルカリ土類金属及びチタンを多孔質担体に担持する方法としては、アルカリ土類金属とチ



タンを同時に担持することもできるし、アルカリ土類金属を担持した後、チタンを担持することも可能である。また本発明は、アルカリ土類金属を担持するための前駆体を限定するものではないが、例えば、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩等が使用できる。チタンの前駆体についても限定するものではないが、チタニアゾル、有機チタン化合物、硫酸チタン、塩化チタン等が使用できる。これらの前駆体を用いて触媒を調製することにより、アルカリ土類金属は酸化物または炭酸塩として、チタンは酸化物または非晶質で担持される。

【0011】本発明者らは、上記の耐SO<sub>x</sub>性に優れた排ガス浄化触媒に、さらに貴金属を担持することにより、NO<sub>x</sub>浄化の触媒活性が向上することを見いだした。

【0012】従って、本発明の他の特徴は、多孔質担体に活性成分としてアルカリ土類金属及びチタンを担持し、さらに貴金属を担持したことにある。

【0013】さらに本発明者らは、アルカリ土類金属、チタン及び貴金属を担持した排ガス浄化触媒に、希土類金属を担持することにより、さらに触媒活性が向上することを見いだした。

【0014】本発明のさらなる特徴は、多孔質担体に活性成分として希土類金属、アルカリ土類金属及びチタンを担持し、さらに貴金属を担持したことにある。

【0015】本発明は、アルカリ土類金属及びチタンの担持量を限定するものではないが、多孔質担体に対してアルカリ土類金属が3～40重量%、チタンが0.1～30重量%の範囲とすることにより、さらに良好な触媒活性が得られる。

【0016】本発明において担持するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが使用できるが、ストロンチウムを用いると特に良好な結果が得られる。

【0017】また、上記排ガス浄化触媒に貴金属を担持する場合、貴金属として白金、ロジウム、パラジウム等が適用できるが、特に白金及びロジウムが好ましい。貴金属の担持量について、本発明は限定するものではないが、多孔質担体に対して白金が0.2～4重量%、ロジウムが0.05～1重量%の範囲であることが好ましい。

【0018】さらに本発明は、希土類金属及びマグネシウムの担持量についても限定するものではないが、多孔質担体に対して希土類金属が5～40重量%の範囲であることが好ましい。

【0019】本発明において担持する希土類金属としては、セリウム、ランタン、イットリウム等が使用できるが、セリウムを用いると特に良好な結果が得られる。

【0020】上述の排ガス浄化触媒における多孔質担体としては、アルミナ、シリカ等が使用できるが、アルミナを用いると特に良好に実施できる。

【0021】上記の排ガス浄化触媒は、COまたはHCの少なくとも一種以上の還元剤が含まれる排ガスであれば、浄化可能な排ガスの組成に制限はなく、酸素が高濃度に存在する場合においても、良好なNO<sub>x</sub>浄化活性を有する。該触媒を用いて、酸素が2容量%以上共存する内燃機関排ガスを浄化する方法も、本発明の特徴とするところである。

【0022】上記の排ガス浄化触媒は、ボイラ、自動車等のSO<sub>x</sub>共存下のさまざまな内燃機関の排ガス中のNO<sub>x</sub>を良好に浄化することができるが、特に自動車に搭載することが有効である。また、排ガス中の酸素濃度が高いリーンバーン自動車に搭載することも可能である。

【0023】一般に排ガス浄化触媒は、ハニカム状触媒として使用されることが多く、特に自動車触媒においては、ほとんどの場合ハニカム状触媒として実用に供されている。本発明をハニカム状触媒に適用するにあたっては、予め粉末状触媒を調製し、通常のウォッシュコート法等によってハニカム化できる。また、最初に多孔質担体をハニカムにコーティングし、その後活性成分を含浸してハニカム状触媒を得ることもできる。その他に、触媒そのものを押し出し成形等によりハニカム形状とすることも可能である。本発明は、触媒をハニカム状に成形して使用することを妨げるものではない。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0025】「実施例1」ベーマイト粉末に水、希硝酸を加えて攪拌混合し、コーティング用スラリーを得た。該スラリーをコージェライト製ハニカムにウォッシュコートし、乾燥後、600℃で1時間焼成しアルミナコーティングハニカムを得た。アルミナのコーティング量は、ハニカム1リットルあたり150gとした。

【0026】上記アルミナコーティングハニカムを、硝酸セリウム水溶液に浸漬し、乾燥後、600℃で1時間焼成した。続いて硝酸ストロンチウム水溶液に浸漬し、乾燥後、600℃で1時間焼成し、さらにチタンの前駆体としてのチタニアゾル水溶液に浸漬して、乾燥後、600℃で1時間焼成した。次にジニトロジアミン白金及び硝酸ロジウムを含む水溶液に浸漬し、乾燥後、450℃で1時間焼成した。最後に硝酸マグネシウム水溶液に浸漬し、乾燥後、450℃で2時間焼成して、ハニカム触媒Aを得た。ハニカム触媒Aの触媒組成は、アルミナに対して、Mg:1wt% (重量%)、Rh:0.15wt%、Pt:1.9wt%、Ti:5wt%、Sr:15wt%、Ce:18wt%であり、他の実施例触媒の基準となるものである。

【0027】なお、ハニカム触媒の製造方法としては、上記のようなアルミナコーティングハニカムに触媒成分を含浸する方法の他、アルミナ粉末に触媒成分を含浸し

て調製した触媒粉末を、スラリー化した後、ハニカムにコーティングする方法も可能である。またチタンの前駆体としては、上記チタニアゾルの他に、有機チタン化合物、硫酸チタン、塩化チタン等でもよい。

【0028】「実施例2」アルカリ土類金属として、硝酸ストロンチウムの代わり硝酸バリウムを用いた以外は実施例1と同様の方法でハニカム触媒Bを得た。また同様に、硝酸カルシウムを用いてハニカム触媒Cを得た。

【0029】「実施例3」希土類金属として、硝酸セリウムの代わり硝酸ランタンを用いた以外は実施例1と同様の方法でハニカム触媒Dを得た。また同様に、硝酸イットリウムを用いてハニカム触媒Eを得た。

【0030】「実施例4」実施例1において用いたチタニアゾルの濃度を変えることによって、チタン担持量の異なる3種類のハニカム触媒F～Hを得た。

【0031】「実施例5」実施例1において用いた硝酸ストロンチウム水溶液の濃度を変えることによって、ストロンチウム担持量の異なる3種類のハニカム触媒I～Kを得た。

【0032】「実施例6」実施例1において用いたジニトロジアミン白金水溶液の濃度を変えることによって、白金担持量の異なる3種類のハニカム触媒L～Nを得た。

【0033】「実施例7」実施例1において用いた硝酸ロジウム水溶液の濃度を変えることによって、ロジウム担持量の異なる3種類のハニカム触媒O～Qを得た。

【0034】「実施例8」実施例1において用いた硝酸セリウム水溶液の濃度を変えることによって、セリウム担持量の異なる3種類のハニカム触媒R～Tを得た。

【0035】「比較例1」実施例1と同様の方法で得たアルミナコーティングハニカムを、実施例1と同様の操作によりセリウム及びストロンチウムを含浸した。続いて、チタンを担持することなく、実施例1と同様の操作により白金、ロジウム及びマグネシウムを含浸してハニカム触媒Uを得た。ハニカム触媒Uの組成は、チタンを含まない以外はハニカム触媒Aと同じとした。

【0036】上記実施例及び比較例触媒によって得られたハニカム触媒A～Uの触媒組成を表1にまとめる。

【0037】「試験例1」上記実施例及び比較例によって得られたハニカム触媒A～Uについて、次の条件で、NOxの浄化反応活性を評価した。ハニカム触媒6ccを内径2.5mmの石英製反応管に充填し、環状電気炉内に設置した。反応管の入口ガス温度が300℃で一定になるよう電気炉にて加熱し、以下のモデルガスを流通した。内燃機関を理論空燃比で運転した時を想定した排ガスとして、NO:0.1%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:0.05%, CO:0.6%, O<sub>2</sub>:0.5%, H<sub>2</sub>:0.2%, H<sub>2</sub>O:10%, N<sub>2</sub>:残部の組成のモデルガスを空間速度30,000/hで流通した。また内燃機関を希薄空燃比で運転した時を想定した排ガスとして、NO:0.06%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:

0.04%, CO:0.1%, O<sub>2</sub>:5%, H<sub>2</sub>O:10%, N<sub>2</sub>:残部の組成のモデルガスを空間速度30,000/hで流通した。この理論空燃比及び希薄空燃比を想定したモデルガスを、3分毎に交互に流通した。

【0038】この時の触媒入口及び出口のNOx濃度を化学発光式のNOx分析計で測定し、理論空燃比モデル排ガスから希薄空燃比モデル排ガスに切り換えてから1分後のNOx浄化率を、次式により算出した。

【0039】

【数1】NOx浄化率(%) = 100 - (出口NOx濃度) / (入口NOx濃度) × 100

「試験例2」入口ガス温度を400℃で一定になるよう電気炉にて加熱する以外は試験例1と同様の方法によって、ハニカム触媒A～UについてNOx浄化反応活性を評価した。

【0040】「試験例3」試験例1と同様に、入口ガス温度を300℃で一定になるよう電気炉にて加熱し、希薄空燃比運転を想定したモデルガスに、SO<sub>2</sub>を0.005%加えたガスを空間速度30,000/hで3時間流通した。その後、試験例1と同様の方法によって、ハニカム触媒A～Uについて入口ガス温度300℃でのNOx浄化反応活性を評価した。

【0041】「試験例4」試験例3と同様に、SO<sub>2</sub>0.005%を加えた希薄空燃比モデルガスを300℃で3時間流通した後、試験例2と同様の方法によって、ハニカム触媒A～Uについて入口ガス温度400℃でのNOx浄化反応活性を評価した。

【0042】ハニカム触媒A～Uについて、試験例1及び3で評価した結果を表1に、試験例2及び4で評価した結果を表2に示す。

【0043】実施例触媒A～Tはいずれも、比較例触媒Uに比べてSO<sub>2</sub>耐久後のNOx浄化率が高く、耐SOx性が強いことがわかる。

【0044】「試験例5」ハニカム触媒A及びUについて、X線回折スペクトルを測定し、その結晶構造を同定した。結果を図1及び図2に示す。ハニカム触媒AのX線回折スペクトルには、チタンに起因するピークがなく、チタンは非晶質状態で担持されているものと考えられる。アルカリ土類金属としてのストロンチウムは、炭酸塩で担持されていることがわかる。

【0045】本発明が適用対象とする、該排ガス浄化触媒を用いた排ガス浄化システムについての一例を図3に示す。リーンバーンエンジン1から排出された排ガス中には、有害物質であるCO, HC, NOxの他、酸素や硫黄化合物(SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S等)が含まれている。この排ガスは排気管2を通り、本発明の排ガス浄化触媒3を流通して有害物質を浄化した後、サイレンサー4を経由して、マフラー5から車外に排出される。

【0046】

【表1】

表 1

触媒組成(重量%)								NOx浄化率(%)	
	希土類	アルカリ土類	Ti	Pt	Rh	Mg		初期	耐久後
A	Ce 18	Sr 15	5	1.9	0.15	1		83	77
B	Ce 18	Ba 15	5	1.9	0.15	1		85	71
C	Ce 18	Ca 15	5	1.9	0.15	1		82	72
D	La 18	Sr 15	5	1.9	0.15	1		80	73
E	Y 18	Sr 15	5	1.9	0.15	1		81	72
F	Ce 18	Sr 15	0.1	1.9	0.15	1		80	71
G	Ce 18	Sr 15	1	1.9	0.15	1		81	73
H	Ce 18	Sr 15	30	1.9	0.15	1		80	72
I	Ce 18	Sr 3	5	1.9	0.15	1		80	70
J	Ce 18	Sr 7.5	5	1.9	0.15	1		82	75
K	Ce 18	Sr 40	5	1.9	0.15	1		81	72
L	Ce 18	Sr 15	5	0.2	0.15	1		80	69
M	Ce 18	Sr 15	5	1	0.15	1		81	73
N	Ce 18	Sr 15	5	4	0.15	1		85	76
O	Ce 18	Sr 15	5	1.9	0.05	1		80	73
P	Ce 18	Sr 15	5	1.9	0.5	1		82	74
Q	Ce 18	Sr 15	5	1.9	1	1		81	72
R	Ce 5	Sr 15	5	1.9	0.15	1		80	70
S	Ce 10	Sr 15	5	1.9	0.15	1		82	73
T	Ce 40	Sr 15	5	1.9	0.15	1		84	72
U	Ce 18	Sr 15	0	1.9	0.15	1		80	69

【0047】

【表2】

表 2

触媒組成(重量%)								NOx浄化率(%)	
	希土類	アルカリ土類	Ti	Pt	Rh	Mg		初期	耐久後
A	Ce 18	Sr 15	5	1.9	0.15	1		76	55
B	Ce 18	Ba 15	5	1.9	0.15	1		79	50
C	Ce 18	Ca 15	5	1.9	0.15	1		73	54
D	La 18	Sr 15	5	1.9	0.15	1		74	51
E	Y 18	Sr 15	5	1.9	0.15	1		70	48
F	Ce 18	Sr 15	0.1	1.9	0.15	1		67	45
G	Ce 18	Sr 15	1	1.9	0.15	1		72	50
H	Ce 18	Sr 15	30	1.9	0.15	1		74	53
I	Ce 18	Sr 3	5	1.9	0.15	1		67	46
J	Ce 18	Sr 7.5	5	1.9	0.15	1		72	49
K	Ce 18	Sr 40	5	1.9	0.15	1		77	54
L	Ce 18	Sr 15	5	0.2	0.15	1		65	44
M	Ce 18	Sr 15	5	1	0.15	1		70	51
N	Ce 18	Sr 15	5	4	0.15	1		80	54
O	Ce 18	Sr 15	5	1.9	0.05	1		66	45
P	Ce 18	Sr 15	5	1.9	0.5	1		76	52
Q	Ce 18	Sr 15	5	1.9	1	1		72	48
R	Ce 5	Sr 15	5	1.9	0.15	1		68	44
S	Ce 10	Sr 15	5	1.9	0.15	1		72	50
T	Ce 40	Sr 15	5	1.9	0.15	1		75	52
U	Ce 18	Sr 15	0	1.9	0.15	1		65	43

【0048】

【発明の効果】多孔質担体に活性成分としてアルカリ土類金属及びチタンを担持することによって、 $\text{SO}_2$  と親和性が低く、かつ $\text{NO}_x$ との親和性の高い触媒を調製することが可能となる。すなわち、耐 $\text{SO}_x$ 性に優れ、 $\text{NO}_x$ 浄化性能の高い排ガス浄化触媒が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明触媒の一実施例としてのハニカム触媒AのX線回折スペクトルである。

【図2】比較例としてのハニカム触媒UのX線回折スペクトルである。

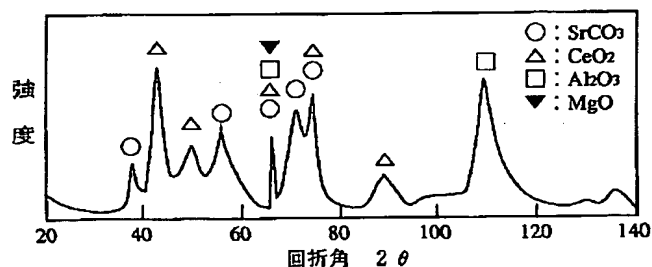
【図3】本発明による内燃機関排ガスの浄化触媒が適用される自動車用エンジンシステムの一例を示す構成図である。

【符号の説明】

1…リーンバーンエンジン、2…排気管、3…排ガス浄化触媒、4…サイレンサー、5…マフラー。

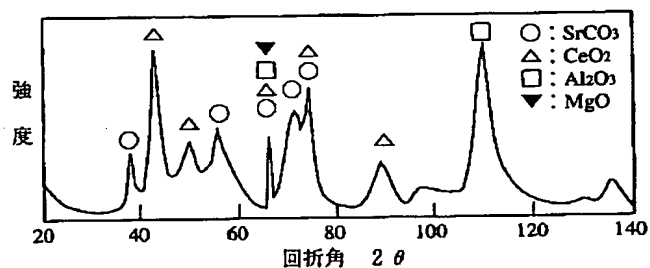
【図1】

図 1



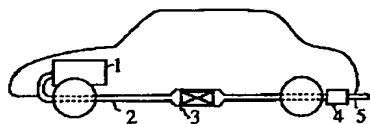
【図2】

図 2



【図3】

図 3



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

B 0 1 J 23/66

識別記号

庁内整理番号

F I

B 0 1 D 53/36

技術表示箇所

1 0 2 H

1 0 2 B

1 0 2 C

(72) 発明者 飯塚 秀宏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小川 敏雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 山下 寿生

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小豆畑 茂

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 北原 雄一

茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株式会社日立製作所自動車機器事業部内

(72) 発明者 平塚 俊史

茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株式会社日立製作所自動車機器事業部内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第1区分  
 【発行日】平成11年(1999)11月24日

【公開番号】特開平9-327617  
 【公開日】平成9年(1997)12月22日  
 【年通号数】公開特許公報9-3277  
 【出願番号】特願平8-146981  
 【国際特許分類第6版】

B01D 53/86 ZAB  
 53/94  
 B01J 23/02  
 23/16 ZAB  
 23/58  
 23/66

【F I】

B01D 53/36 ZAB  
 B01J 23/02 A  
 23/16 ZAB A  
 23/58 A  
 23/66 A  
 B01D 53/36 102 H  
 102 B  
 102 C

【手続補正書】

【提出日】平成11年3月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リーンバーン排ガス中の窒素酸化物を浄化する触媒において、多孔質担体にアルカリ土類金属及びチタンが担持されていることを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項2】 リーンバーン排ガス中の窒素酸化物を浄化する触媒において、多孔質担体に希土類金属とアルカリ土類金属とチタン及び貴金属を担持したことを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項3】 請求項1又は2において、アルカリ土類金属の担持量が多孔質担体に対して3～40重量％、チタンの担持量が多孔質担体に対して0.1～30重量％、希土類金属の担持量が多孔質担体に対して5～40重量％の範囲であることを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項4】 請求項2において、貴金属は白金及びロジウムであり、その担持量は多孔質担体に対して、白金が0.2～4重量％、ロジウムが0.05～1重量％の範囲

であることを特徴とする内燃機関排ガスの浄化触媒。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の触媒を用いて、リーンバーン排ガスを浄化することを特徴とする内燃機関排ガスの浄化方法。

【請求項6】 内燃機関排ガスを浄化触媒に接触させることによって浄化する方法において、前記内燃機関の排ガス通路に請求項1～4のいずれかに記載の触媒を配置し、該触媒にリーンバーン排ガスを流通させ、その後、該触媒を還元雰囲気さらすことを特徴とする内燃機関排ガスの浄化方法。

【請求項7】 内燃機関排ガスを浄化触媒に接触させることによって浄化する方法において、前記内燃機関の排ガス通路に請求項1～4のいずれかに記載の触媒を配置し、該触媒にリーンバーン排ガスと理論空燃比の排ガスを交互に流通させることを特徴とする内燃機関排ガスの浄化方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】さらに本発明は、希土類金属の担持量についても限定するものではないが、多孔質担体に対して希土類金属が5～40重量％の範囲であることが好まし

い。